

THE BRITISH LIBRARY D.S.C. FAX TRANSMISSION IN RESPONSE TO A COPYRIGHT FEE PAID REQUEST

COPYRIGHT: OUR LICENCE EFFECTIVELY RESTRICTS FAX TO PAPER TO PAPER DELIVERY. VIEWING THIS DOCUMENT ON A SCREEN OR CONTINUING TO STORE IT ELECTRONICALLY AFTER THE RECEIPT OF A SATISFACTORY PAPER COPY, IS NOT PERMITTED.



This document has been supplied by
The British Library Document Supply Centre,
on behalf of
Chemical Abstracts Service.

Warning: Further copying of this document
(including storage in any medium by electronic means),
other than that allowed under the copyright law, is not
permitted without the permission of the copyright
owner or an authorized licensing body.



CAS Document Detective Service
2540 Olentangy River Road
P.O. Box 3012
Columbus, OH 43210-0012

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1960

Том 2

№ 10

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант

Введение

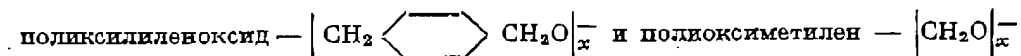
В наших работах [1—3] сообщались результаты исследования диэлектрических потерь в сложных полиэфирах. Для последних были установлены закономерности этих свойств в зависимости от строения.

Целью настоящей работы являлось исследование простых полиэфиров.

Можно было ожидать, что на основе данных по диэлектрическим потерям простых и сложных полиэфиров удастся сделать некоторые заключения об особенностях процессов релаксации, связанных как с простыми эфирными группами, так и со сложными.

Экспериментальная часть

Методика измерения $\operatorname{tg} \delta$ в настоящей работе была использована та же, что и в ранее опубликованных работах [1]. Нами были получены зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(t)$ для следующих полиэфиров:



Материалы для исследования были предоставлены научным сотрудником НИИПМ Г. П. Носовым (полиоксиметилен) и научным сотрудником ИВС АН СССР А. В. Туник (поликсилиленоксид). Поликсилиленоксид был двух молекулярных весов: $[\eta] = 0,11$ и $[\eta] = 0,21$.

Образцы приготавливались путем прессования порошка при $t = 190^\circ$ из поликсилиленоксида и при $t = 170^\circ$ из полиоксиметилена.

Образцы поликсилиленоксида и полиоксиметилена были непрозрачны, что указывало на их кристалличность.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(t)$ для различных образцов поликсилиленоксида на частоте 400 гц, поскольку на этой частоте наиболее отчетливо виден сложный характер кривой. Кривая 1 относится к образцу поликсилиленоксида с $[\eta] = 0,11$; кривая 2 — к образцу с $[\eta] = 0,21$; кривая 3 — к закаленному образцу $[\eta] = 0,21$.

Закалка образца проводилась путем опускания расплавленной пленки в жидкий азот. Однако получить таким путем полностью аморфные образцы не удалось, так как, после того как образцы вынимали из жидкого азота, они при комнатной температуре быстро мутнели, т. е. кристаллизовались. На рис. 1 представлена зависимость $\operatorname{tg} \delta = f(t)$ для одного из закаленных образцов, у которого эффект закалки наибольший.

Из рис. 1 (через область) примерно в той же области радикальные (д) ской кислоты из угла наклона $T_{\text{макс}}$ — температур 8 ккал/моль. Г. относятся к д.

На ряде потери обусловлены рекуляционного раз больше ментов гид близки.

Величины поэтому, в аморфных Вторая $t_{\text{макс}} = -6$

Величины чем при н кулярного

№ 10

Из рис. 1 (кривые 1 и 2) видно, что $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$ трижды проходит через область максимума. Первая область при $t_{\max} = 112^\circ$ наблюдается примерно в том же температурно-частотном интервале, что и дипольно-радикальные (д. р.) потери сложных полиэфиров на основе алифатической кислоты [1,3]. Энергия активации этого процесса, определенная из угла наклона прямой $\lg f_{\max} = \varphi(1/T_{\max})$, где f_{\max} — частота, а T_{\max} — температура в $^\circ\text{K}$, при которой наблюдается $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, равна 8 ккал/моль. По величине энергии активации эти диэлектрические потери относятся к д. р. типу.

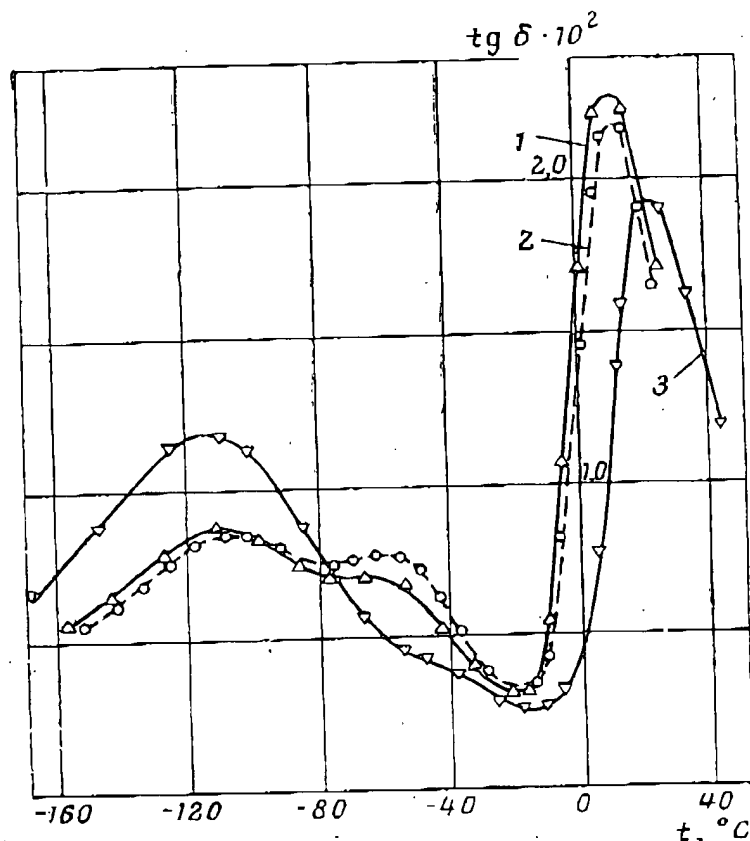


Рис. 1. Зависимости $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t)$ для различных образцов полиоксилиленоксида, $f = 400$ гц:

1 — полиоксилиленоксид с $[\eta] = 0.24$; 2 — то же с $[\eta] = 0.11$; 3 — закаленный образец $[\eta] = 0.24$

На ряде сложных полиэфиров нами было установлено, что д. р. потери обусловлены релаксацией полярных сложноэфирных групп. Д. р. потери простого полиэфира, которые мы наблюдали, должны быть обусловлены релаксацией эфирного кислорода, так как даже для низкомолекулярного образца полиоксилиленоксида концентрация эфирных групп в 5 раз больше концентрации концевых ОН-групп, а величины дипольных моментов гидроксильной группы ($\mu_0 = 1.7 \text{ D}$) и эфирной группы ($\mu_0 = 1.3 \text{ D}$) близки.

Величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ д. р. потерь для закаленного образца больше, поэтому, вероятно, д. р. потери обусловлены релаксацией эфирных групп в аморфных областях полимера.

Вторая область максимума $\operatorname{tg} \delta$ д. р. потерь наблюдается при $t_{\max} = -60^\circ$.

Величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в этом интервале температур значительно меньше, чем при низких температурах; эти потери максимальны для низкомолекулярного образца полиоксилиленоксида (кривая 2) и минимальны для зака-

ОСТЫХ

вания диэлектрических потерь установившаяся.

ОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

и химическим процессом, которые заключаются в простом

пользована та же методика, что и в предыдущих работах.

$\text{CH}_2\text{O} \left| \begin{smallmatrix} - \\ x \end{smallmatrix} \right.$

с участием сотрудников Института химической физики АН СССР.

при $t = 190^\circ$

непрозрачны.

различных образцов частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ относятся к типу с $[\eta] =$

тепловой пленкой аморфных полимеров, т. е. кристаллической фазы для одних и тех же образцов.

ленного образца (кривая 3). Определить энергию активации этого процесса не удалось, так как уже на частоте 10 000 гц эта область максимума становится незаметной из-за перекрытия ее двумя другими процессами релаксации. Относительно молекулярной природы этой области релаксации может быть несколько предположений.

Во-первых, возможно, что этот процесс обусловлен концевыми гидроксильными группами, способными образовывать водородные связи.

Во-вторых, возможно, что этот процесс обусловлен релаксацией эфирных групп в кристаллических областях полимера. Второе объяснение кажется нам более вероятным, так как величина $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ этого процесса резко уменьшается при закалке полиэфира. И, наконец, область макси-

тического по-
наложение д

У полиокс
присоединен
полиоксимет
тери поликс
аморфных об

С учетом
разделение
и д. э. потер
области мак

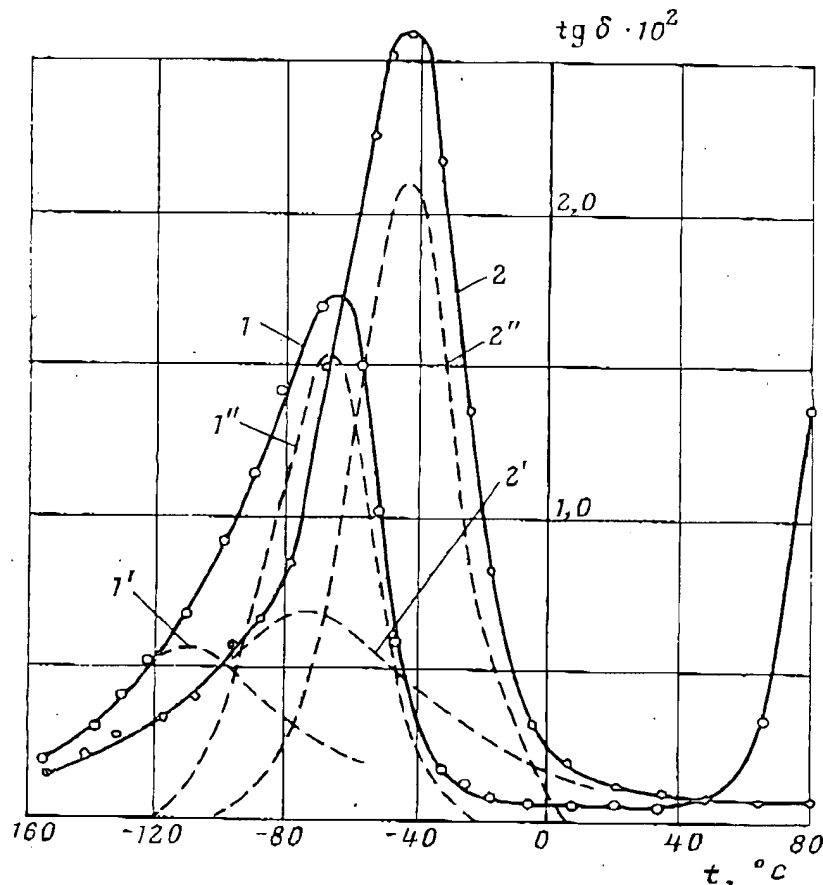


Рис. 2. Зависимости $\text{tg } \delta = \varphi(t)$ для полиоксиметилена:
1 — $f = 400$ гц; 2 — $f = 60\,000$ гц; 1' и 2' — $\text{tg } \delta$ д. р. потерь полиоксиметилена; 1'' и 2'' — $\text{tg } \delta$ д. э. потерь полиоксиметилена.

мум $\text{tg } \delta$, наблюдаемая на $f = 400$ гц при $t = 10^\circ$, относится к типу дипольноэластических (д. э.) потерь, так как величина кажущейся энергии активации, определенная для этого процесса из угла наклона прямой (рис. 3 кривая 1), равна 70 ккал/моль.

На рис. 2 представлены зависимости $\text{tg } \delta = \varphi(t)$ при $f = 400$ гц и $f = 60\,000$ гц для полиоксиметилена. Из рисунка видно, что у полиоксиметилена наблюдается одна несимметричная область максимума $\text{tg } \delta$ и быстрый рост $\text{tg } \delta$ при $t > 60^\circ$ на частоте 400 гц. Рост $\text{tg } \delta$ при $t > 60^\circ$, по-видимому, связан с электропроводностью полимера, так как величина $\text{tg } \delta$ в этой области температур обратно пропорциональна частоте.

Несимметричность области максимума $\text{tg } \delta$ меняется с изменением частоты: чем ниже частота, тем больше несимметричность кривой. Это может указывать на наличие двух накладывающихся друг на друга процессов релаксации. Аналогичная картина имела место для сложного алифа-

Рис. 3
 $\lg f_{\text{ма}}$

1 и 2 — д.
ликсилил
метилена
потерь п
соответст
[η] = 1

правильности
д. р. потерь
мы относим
для этого п
рис. 3), рав
Как види
ше, чем $\text{tg } \delta$
полиэфиров.

На рис.
которые пов
ксилиленокс
для полиокс
и для сложн
ских ядер
т. е. увелич

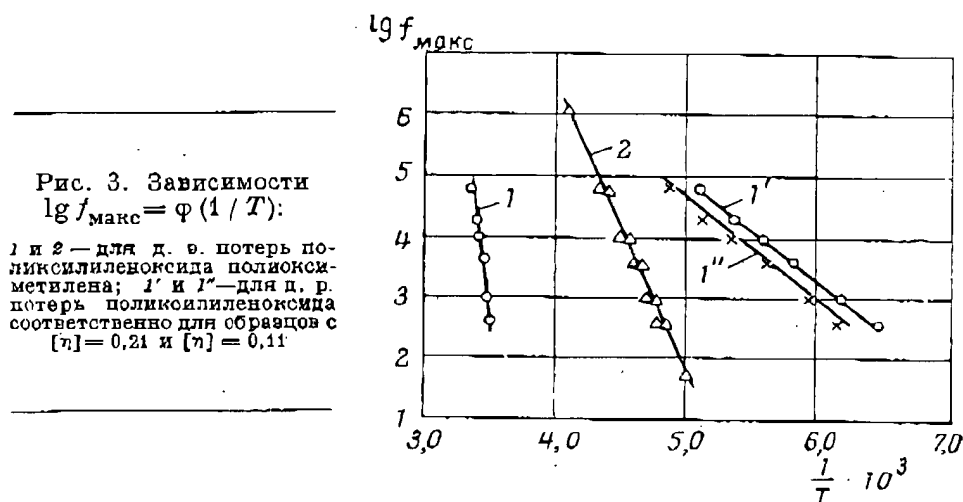
Однако о
чительно бо
концентрац
время релак
эфира с той
этих данны
потерь от к
[3] для сло
полиэфиров

У прост
соединена
даются в о
нии резуль
в случае п

тического полиэфира — полиэтиленсебацната, у которого наблюдалось наложение д. р. и д. э. потерь [4].

У полиоксиметилена, так же как и у поликсилиленоксида, эфирная группа присоединена к CH_2 -группам. Поэтому можно ожидать, что д. р. потери полиоксиметилена имеют место при тех же температурах, что и д. р. потери поликсилиленоксида, обусловленные релаксацией эфирных групп в аморфных областях.

С учетом этого предположения нами было проделано графическое разделение потерь полиоксиметилена на д. р. потери (кривые 1' и 2') и д. э. потери (кривые 1'' и 2''). При этом получились две симметричные области максимума; это, по-видимому, может служить подтверждением



правильности нашего предположения об одинаковых временах релаксации д. р. потерь полиоксиметилена и поликсилиленоксида. Кривые 1' и 2'' мы относим к типу д. э. потерь, так как кажущаяся энергия активации для этого процесса, определенная по углу наклона прямой (кривая 2 на рис. 3), равна 22 ккал/моль.

Как видно из рис. 2, величина $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ д. р. потерь значительно меньше, чем $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ д. э. потерь, так же как и для большинства сложных полиэфиров.

На рис. 3 представлены сводные данные для частоты релаксации f , которые позволяют заключить, что области $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ д. э. потерь поликсилиленоксида лежат при более высоких температурах, чем таковые для полиоксиметилена. Следовательно, для простых полиэфиров, так же как и для сложных полиэфиров, введение в цепь макромолекулы ароматических ядер повышает температуры областей максимумов д. э. потерь, т. е. увеличивает время релаксации этих потерь.

Однако области $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ д. э. потерь у поликсилиленоксида лежат при значительно более низких температурах, чем у сложного полиэфира с той же концентрацией ароматических ядер в цепи, а именно у ТСД-60 [3], т. е. время релаксации у простого полиэфира меньше, чем у сложного полиэфира с той же концентрацией ароматических ядер в цепи. На основании этих данных можно заключить, что зависимость температур $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ д. э. потерь от концентрации ароматических ядер, полученная нами в работе [3] для сложных полиэфиров, не является общей для сложных и простых полиэфиров.

У простых и сложных полиэфиров, у которых полярная группа присоединена к CH_2 -группам, области максимумов $\text{tg} \delta$ д. р. потерь наблюдаются в одном и том же температурно-частотном интервале. На основании результатов настоящей работы следует, что д. р. потери обусловлены в случае простых полиэфиров — О-группой, а в случае сложных поли-

эфиров — СОО-группой, а не СО-группой, как это предполагалось в [5]. Последнее обстоятельство подтверждается тем, что у сложных полиэфиров (несмешанных) наблюдается лишь одна область максимума $\text{tg} \delta$ д. р. потерь.

Выводы

1. У полиоксиметилена наблюдаются два накладывающихся друг на друга типа потерь: д. э. и д. р. У поликсилиленоксида наблюдаются три области $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$: две области $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ д. р. потерь и одна область д. э. потерь.

2. Д. р. потери полиоксиметилена и д. р. потери поликсилиленоксида, соответствующие наименьшему времени релаксации, лежат в одном и том же интервале температур.

Область д. э. потерь полиоксиметилена лежит при значительно более низких температурах, чем область д. э. потерь поликсилиленоксида.

Следовательно, на простых полиэфирах наблюдаются те же закономерности, что и на сложных полиэфирах, а именно: а) введение ароматических ядер в цепь макромолекул повышает температуру области $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ д. э. потерь; б) температура $\text{tg} \delta_{\text{макс}}$ д. р. потерь зависит в основном лишь от подвижности полярной группы (т. е. от того, к каким атомным группам присоединена полярная группа).

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
3 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
2. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомолек. соед., 2, 295, 1960.
3. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомолек. соед., 2, 1548, 1960.
4. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1; 9, 1959.
5. F. Müller, H. Kusch, Kolloid-Z., 164, 81, 1959.

INVESTIGATION OF THE DIELECTRIC LOSSES OF POLYETHERS

G. P. Mikhailov, M. P. Edelnant

Summary

The temperature-frequency relations of $\text{tg} \delta$ of the dielectrical losses of polyoxymethylene and polyxylylenoxyd have been presented. Two superimposing regions have been observed in the case of polyoxymethylene, namely, dipole-elastic and dipole-radical losses. With polyxylylenoxyd there are two regions of dipole radical and one of dipole-elastic losses.

The temperatures of the regions of maximum $\text{tg} \delta$ have been correlated with the structure of the polyethers. It has been shown that the dipole-radical losses are caused by relaxation of the ether groups, whereas the dipole-elastic ones, by segmental motion of the chains.

ИС

Как бы
нения обр:
вступающ:
донорные
группиров
ной молек
мере, две
жет образ
в дальней
чае возмо
которые п
Синтез
циально р
акцепторн
рых имеет

где X и Y
Второй
металла в
уже содер

Полиме
образовати
Наконец
ции внутр
ны, способ